

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 07/324129

(43)Date of publication of application: 12.12.1995

(51)Int.Cl.

C08G 65/24

C08G 65/24

(21)Application number: 06117991

(71)Applicant:DAISO CO LTD

(22)Date of filing: 31.05.1994

(72)Inventor: SHIMIZU YASUMI, MIURA KATSUTO, TANAKA SHINICHI,
SAKASHITA NAOHIKO, ARAKI NOBUYUKI, KITAGAWA NORIKI

(54) PRODUCTION OF CHLOROHYDRIN RUBBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a chlorohydrin rubber reduced in raw rubber hardness and improved in processability by using a modified polymerization catalyst obtained by making a conventional chlorohydrin polymerization catalyst adsorb a specified base.

CONSTITUTION: A thermal condensation product obtained by reacting aluminum alkoxide and a silicon halide with a component comprising a phosphoric ester or a phosphorus oxyhalide or a mixture of phosphoric anhydride and an alcohol is made to adsorb 0.5-40wt.% ammonia and/or nitrogenous organic base compound represented by NR13, any one of formulas I to V (wherein R1 is H, 1-8C alkyl, alkenyl, etc.; R2 is H, halogen, 1-4C alkyl, alkenyl, etc.; R3 is H, methyl or ethyl; and X and Y are each N or CH), or formula VI (wherein each ring has an aromatic structure conjugated to each other) to give a modified polymerization catalyst. Epichlorohydrin or its mixture with allyl glycidyl ether is polymerized in an aliphatic or alicyclic hydrocarbon solvent in the presence of the catalyst.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. 08/111,111
Filed 04/11/94

TO THE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS
WASHINGTON, D.C. 20590

Respectfully, I am submitting herewith

the following information:

1. The name of the inventor(s):

2. The name of the assignor(s):

3. The name of the applicant:

4. The name of the attorney, agent, or broker:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-324129

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int. Cl. °

C 0 8 G 65/24

識別記号

NQM

NQE

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L

(全9頁)

(21) 出願番号 特願平 6-117991

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 清水 保美

兵庫県川西市美園町7の1

(72) 発明者 三浦 克人

岡山県倉敷市笹沖460の1

(72) 発明者 田中 慎一

大阪府堺市草部135-1

(72) 発明者 坂下 尚彦

大阪府大阪市淀川区東三国2-11-18-20

4

(74) 代理人 弁理士 門多 透

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロヒドリンラバーの製造法

(57) 【要約】

【構成】 成分1 : アルミニウムアルコキサイド、成分2 : ハロゲン化ケイ素、成分3 : (a) リン酸エステル又は (b) オキシハロゲン化リンもしくは無水リン酸とアルコールとの混合物よりなる3成分の加熱縮合生成物に、アンモニア及び/又は特定の含窒素有機塩基化合物を0.5~40重量%吸着させた重合触媒の存在下、エピクロロヒドリン又はエピクロロヒドリンとアリルグリシジルエーテルを炭化水素溶媒中で重合させる。

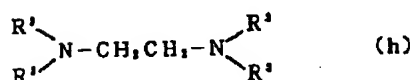
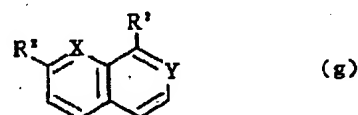
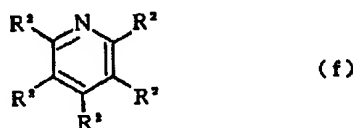
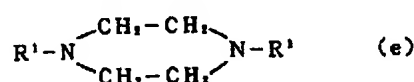
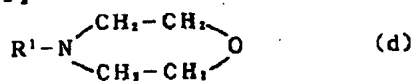
【効果】 ウォーレス硬度と押出し加工性の改善されたクロロヒドリンラバーが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1成分としてアルミニウムアルコキサイド、第2成分としてハロゲン化ケイ素、第3成分として(a)リン酸エステル又は(b)オキシハロゲン化リンもしくは無水リン酸とアルコールとの混合物よりなる3成分を反応して得た加熱縮合生成物に対し、アンモニア及び/又は下記一般式(c)～(i)で示される含窒素有機塩基化合物の1種又は2種以上を外数で0.5～40重量%吸着させて得られる修飾型重合触媒の存在下、エピクロルヒドリン又はエピクロルヒドリンとアリルグリシジルエーテルとを脂肪族もしくは脂環族の炭化水素溶媒中で重合させることを特徴とするクロルヒドリンラバーの製造法。

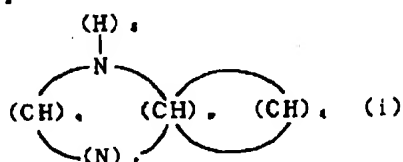


【化1】



(但し、式中 R^1 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、互いに同一又は異なってもよい。また(c)式中、2個の R^1 が結合して環状構造をとっていてもよい。 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基を表し、互いに同一又は異なってもよい。 R^3 は水素原子、メチル基又はエチル基を表す。X、Yは窒素原子又はCH基であり、少なくとも一方は窒素原子である。)

【化2】



(但し、式中 p 及び q は0～4の整数で $p+q=3$ 又は

4、 r 又は s は0又は1の整数を表し、2個の環は互いに共役芳香族性の構造を有する。)

【請求項2】 加熱縮合生成物の炭素含有量が15～35重量%である請求項1に記載のクロルヒドリンラバーの製造法。

【請求項3】 第1成分としてアルミニウムイソプロポキシド、第2成分として四塩化ケイ素、第3成分としてトリブチルホスフェートを反応して得た加熱縮合生成物を用いる請求項1又は2に記載のクロルヒドリンラバーの製造法。

【請求項4】 含窒素有機塩基化合物がN、N'-ジメチルアニリン、N、N'-ジエチルアニリン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、ピリジン又はキノリンである請求項1～3のいずれかに記載のクロルヒドリンラバーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は生ゴム硬度が軟化され成形加工性の改善されたクロルヒドリンラバーの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】エピクロルヒドリンの単独重合体又はアリルグリシジルエーテルとの共重合体のようなクロルヒドリンラバー(以下CHRと略記する)は耐熱、耐油、耐寒、耐ガス透過性等の点でバランスのとれた性能を有し、耐油性ゴムとして種々の分野で多用されている。CHRの製造法としては、本出願人による特公昭49-11639号明細書又は特公昭52-21039号明細書に記載のような①アルミニウムアルコキサイド、②ハロゲン化ケイ素、③リン化合物よりなる3成分の加熱縮合反応生成物を触媒として用いる方法が有効である。この方法によって特公昭61-58488号明細書に記載のごとくCHRの重合反応を脂肪族又は脂環族の炭化水素溶媒中においてスラリー状態で行うことが可能となり、溶液重合法に比べ重合設備のコンパクト化あるいは後処理工程の効率化の点できわめて工業的に有利である。しかしながら上記方法では生成するゴムの硬度が幾分硬い傾向があり、そのため特に押出し成形加工性に不十分であるという課題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、工業的に有利なスラリー重合が可能であり、しかも生成するゴムとの硬度が軟化し、それによって成形加工性が改善されたCHRの製造法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究の結果、①アルミニウムアルコキサイド、②ハロゲン化ケイ素、③リン化合物の加熱縮合生成物である従来のCHR重合触媒を特定の塩基に接触させてこれを吸着させた修飾型重合触媒を用いる

ことにより、この課題を解決しうることを見出し本発明を完成した。

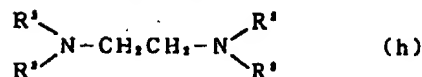
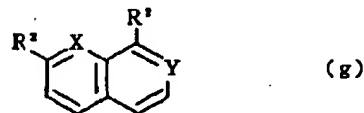
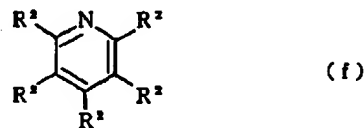
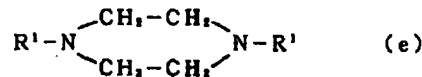
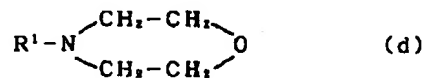
【0005】本発明はすなわち、第1成分としてアルミニウムアルコキシド、第2成分としてハロゲン化ケイ素、第3成分として (a) リン酸エステル又は (b) オキシハロゲン化リンもしくは無水リン酸とアルコールとの混合物よりなる3成分を反応して得た加熱縮合生成物に対し、アンモニア及び／又は下記一般式 (c) ~

(i) で示される含窒素有機塩基化合物の1種又は2種以上を外数で0.5~40重量%吸着させて得られる修飾型重合触媒の存在下、エピクロヒドリン又はエピクロヒドリンとアリルグリシジルエーテルとを脂肪族もしくは脂環族の炭化水素溶媒中で重合させることを特徴とするクロヒドリンラバーの製造法である。



【0006】

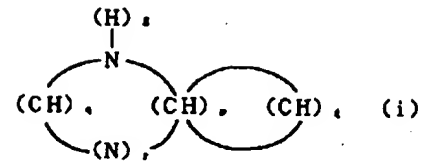
【化3】



(但し、式中 R^1 は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、互いに同一又は異なってもよい。また(c)式中、2個の R^1 が結合して環状構造をとっていてもよい。 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基を表し、互いに同一又は異なってもよい。 R^3 は水素原子、メチル基又はエチル基を表す。X、Yは窒素原子又はCH基であり、少なくとも一方は窒素原子である。)

【0007】

【化4】



(但し、式中 p 及び q は0~4の整数で $p+q=3$ 又は4、 r 又は s は0又は1の整数を表し、2個の環は互いに共役芳香族性の構造を有する。)

【0008】本発明で用いられる重合触媒の第1成分であるアルミニウムアルコキシドとしては例えば $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{soC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{soC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-s\text{ecC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{soC}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{eoc}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-t\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{soC}_6\text{H}_{13})_3$ 等の炭素数1~6のアルキルアルコキシドからなるアルミニウムトリアルコキシド、 $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ で代表される炭素数7~8のアラルキルオキシドからなるアルミニウムトリアラルキルオキシド、 $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{soC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 等の炭素数1~4のアルコキシドからなるアルミニウムジアルコキシドクロリド、 $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{soC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 等の炭素数1~4のアルコキシドからなるアルミニウムアルコキシジクロリド等が挙げられる。 $\text{Al}(\text{O}-i\text{soC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 等が好ましい。

【0009】同じ重合触媒の第2成分であるハロゲン化ケイ素としては SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 等が挙げられ SiCl_4 が好ましい。

【0010】同じ重合触媒の第3成分であるリン化合物の(a)リン酸エステルとしては、 $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15})_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}_4$ 等の炭素数1~8のアルキル基からなるリン酸トリアルキルエステル、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{PO}_4$ 、 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_3\text{PO}_4$ 等の炭素数3~4のアルケニル基からなるリン酸トリアルケニルエステル、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{PO}_4$ で代表される炭素数7~8のアラルキル基からなるリン酸トリアラルキルエステル、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}_4$ 等の炭素数6~7のアリール又はアルキルアリール基からなるリン酸トリアリール又はトリアルキルアリールエステル、 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{PO}_4$ で代

表される炭素数2~3のハロアルキル基からなるリン酸トリハロアルキルエステル、 $(\text{CH}_3)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{HPO}_4$ 等の炭素数1~8のアルキル基からなるリン酸水素ジアルキルエステル、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{HPO}_4$ で代表される炭素数7~8のアラルキル基からなるリン酸水素ジアラルキルエステル、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{HPO}_4$ 等の炭素数6~7のアリール基又はアルキルアリール基からなるリン酸水素系ジアリール又はジアルキルアリールエステル、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{HPO}_4$ 、 $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)]_2\text{HPO}_4$ 等の炭素数3~4のアルケニル基からなるリン酸水素ジアルケニルエステル、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{PO}_4$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{PO}_4$ 等の炭素数1~8のアルキル基からなるリン酸ジアルキルエステルアセテート、 $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{P}_2\text{O}_7$ 等の炭素数1~8のアルキル基からなるピロリン酸テトラアルキルエステル等が挙げられる。

【0011】リン化合物として(b)オキシハロゲン化リン又は無水リン酸とアルコールとの混合物におけるオキシハロゲン化リンとしては POCl_3 、 POBr_3 、 POI_3 等が挙げられ、またアルコールとしては CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 等の炭素数1~8のアルキルアルコール、 $\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ で代表される脂環式アルコール、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 等の炭素数3~4のアルケニルアルコール、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ で代表される炭素数7~8のアラルキルアルコール、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 等の炭素数6~7のフェノール、 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で代表される炭*

*炭素数2~3のハロアルキルアルコール等が挙げられる。

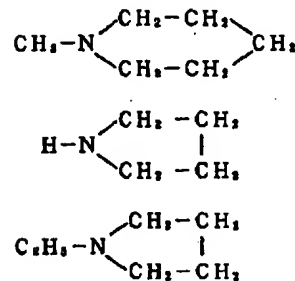
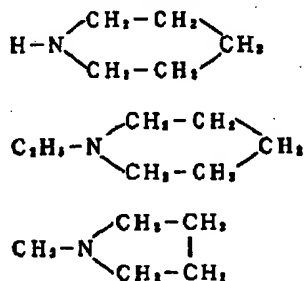
【0012】本発明において用いられる塩基で修飾される対象となる重合触媒を調製するには、①アルミニウムアルコキサイドと②ハロゲン化ケイ素とのモル比は通常10:1~1:10の範囲、好ましくは3:1~1:3の範囲が選ばれる。また①アルミニウムアルコキサイドと②ハロゲン化ケイ素との合計に対する③第3成分であるリン化合物のモル比は5:1~1:5、好ましくは4:1~1:2の範囲が選ばれる。これら3成分の加熱縮合の温度は80~300℃、通常は100~200℃更に好ましくは110~180℃である。加熱縮合の進行に伴い、縮合物の炭素含量が減少していくが、本発明に用いることのできる触媒は炭素含量として15~35重量%を有することが必要である。

【0013】本発明において修飾型重合触媒の製造に用いることのできる一般式(c)~(i)で示される含窒素有機塩基化合物を以下例示する。

【0014】一般式(c)で示される化合物としては、 CH_3NH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{N}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ 、 $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_3\text{N}$

【0015】

【化5】

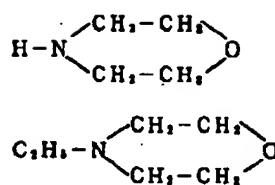


等が挙げられる。一般式(d)で示される化合物としては

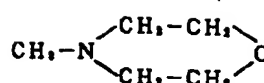
【0016】

50 【化6】

7



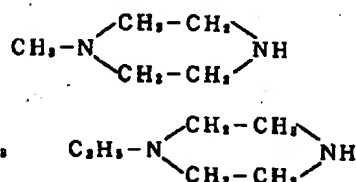
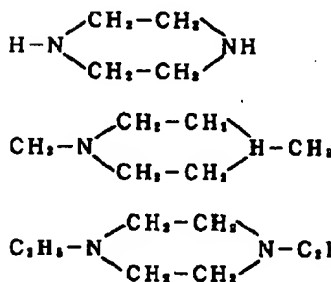
8



等が挙げられる。一般式 (e) で示される化合物としては

* 【0017】

* 【化7】



等が挙げられる。

【0018】一般式 (f) で示される化合物としては、
 ピリジン、2-クロルピリジン、3-クロルピリジン、
 2, 6-ジクロルピリジン、2, 4, 6-トリクロルピ
 リジン、2-フルオロピリジン、3-フルオロピリジ
 ン、2, 6-ジフルオロピリジン、2, 4, 6-トリフ
 ルオロピリジン、2-ブロモピリジン、3-ブロモピリ
 ジン、2, 6-ジブロモピリジン、2-ヨードピリジ
 ン、3-ヨードピリジン、2, 6-ジヨードピリジン、
 2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、2, 6-ジ
 メチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2
 -エチルピリジン、3-エチルピリジン、2-プロピル
 ピリジン、3-プロピルピリジン、2, 6-ジプロピル
 ピリジン、2, 4, 6-トリプロピルピリジン、2-ブ
 チルピリジン、3-ブチルピリジン、2, 6-ジブチル
 ピリジン、2, 4, 6-トリブチルピリジン、2-アリ
 ルピリジン、3-アリルピリジン、2, 6-ジアリルピ
 リジン、2, 4, 6-トリアリルピリジン、2-フェニ
 ルピリジン、3-フェニルピリジン、2, 6-ジフェニ
 ルピリジン、2, 4, 6-トリフェニルピリジン、2-メ
 トキシピリジン、3-メトキシピリジン、2, 6-ジ
 メトキシピリジン、2, 4, 6-トリメトキシピリジ
 ン、2-エトキシピリジン、3-エトキシピリジン、
 2, 6-ジエトキシピリジン、2, 4, 6-トリエトキ
 シピリジン、2-アリルオキシピリジン、3-アリルオ
 キシピリジン、2, 6-ジアリルオキシピリジン、2,
 4, 6-トリアリルエトキシピリジン等が挙げられる。

【0019】一般式 (g) で示される化合物としては、
 キノリン、イソキノリン、2-メチルキノリン、2-エ
 チルキノリン、8-メチルキノリン、8-エチルキノ
 リン、2-クロルキノリン等が挙げられる。

【0020】一般式 (h) で示される化合物としてはエ
 チレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエ

チレンジアミン、N, N, N', N'-エトラエチルエ
 チレンジアミン等が挙げられる。

【0021】一般式 (i) で示される化合物としてはピ
 ロール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミ
 ジン、ビリダジン、インドール等が挙げられる。

【0022】本発明で用いられるアンモニア及び/又は
 上記の含窒素有機塩基化合物で修飾された重合触媒は、
 ①アルミニウムアルコキシド、②ハロゲン化ケイ素、
 ③上記のリン化合物の3成分の加熱縮合生成物である従
 来の触媒を溶剤の存在下又は非存在下でアンモニア及び
 /又は一般式 (c) ~ (i) で示される含窒素有機塩基
 化合物の1種又は2種以上を接触することによって製造
 することができる。接触の際の温度は-50~140
 °C、好ましくは-10~120°Cの範囲が適当である。
 -50°C未満でも可能であるが経済的に不利であり、ま
 た140°Cを越えると触媒が変質し始める。

【0023】溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサ
 ン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘ
 キサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、リ
 グロイン、石油エーテル、流動パラフィン、パラフィン
 ワックス等の混合系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレ
 ン等の芳香族炭化水素、ジクロルメタン、クロロホル
 ム、ジクロルエタン、四塩化炭素、ブロモホルム等のハ
 ロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエー
 テル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソ
 ール等のエーテル化合物、アセトン、メチルエチルケト
 ン、シクロヘキサノン等のケトン化合物、酢酸メチル、
 酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物、N, N-
 ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、ジメチルスル
 ホキシド等のスルホキシ化合物等及び上記の溶剤の2種
 以上の混合物が挙げられる。触媒は使用する溶剤に可溶
 でも不溶でもよいが、上記のアンモニア、含窒素有機塩
 基化合物 (以下、塩基という) は特に固体の場合は使用

する溶剤に可溶であることが好ましい。これら塩基と接触後、そのまま又は必要に応じ貧溶媒で沈殿を析出させた後溶剤は濾過、留去等の方法によって除去される。必要に応じて同一又は他の溶剤で触媒を洗浄することもできる。得られた固形状の修飾型重合触媒は、必要に応じて風乾、不活性ガス気流、減圧、加温等の方法によって処理してもよい。

【0024】溶剤を用いない場合は、加熱又は減圧等の方法によって塩基の蒸気圧によって、できるだけ触媒全体に拡散させることが望ましい。

【0025】触媒を修飾するために使用される塩基の量は、修飾前の触媒に対し0.5重量%以上であることが必要である。触媒後のアンモニア及び／又は含窒素有機塩基化合物の量はもとの触媒100重量%に対し0.5～40重量%、好ましくは0.5～20重量%の範囲である。この範囲未満では生成するクロロヒドリンラバーの硬度を低下させる効果がなく、この範囲を越えても特に効果が助長されることはない。

【0026】本発明におけるクロロヒドリンの重合反応は上記修飾型重合触媒の存在下、原料としてエピクロロヒドリン又はエピクロロヒドリンとアリルグリシジルエーテルとを用い、脂肪族もしくは脂環族の炭化水素を溶媒として行うことができる。原料モノマーとしてエピクロロヒドリンとアリルグリシジルエーテルとを用いる場合には、エピクロロヒドリンとアリルグリシジルエーテルはモル比で99:1～80:20の範囲で行うことが望ましい。重合反応で用いる脂肪族もしくは脂環族の炭化水素としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油エーテル、石油ベンジル、リグロイン、流動パラフィン等が挙げられる。溶剤の使用量はモノマーの濃度が3～50重量%の範囲となるように決定される。

【0027】修飾型重合触媒の使用量は全液量に対し0.01～5重量%の範囲が通常であるが、それ以上の量を使用することもできる。重合反応温度は特別に制約なく一般に-30～150℃の温度範囲で実施できる。また必要に応じ特公昭61-58488号明細書に記載の如く、多段反応槽を用い、第1段目の重合変化率を10%以下とすることも可能である。

【0028】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明する。

参考例1（修飾前触媒の製造）

攪拌機、温度計及び蒸留塔を備えたフラスコにアルミニウムイソプロポキシド210g、四塩化ケイ素171g、トリブチルホスフェート276gを入れ、吸湿を防ぐために窒素ガスを流しながら攪拌下に加熱し、120～165℃に約40分間で昇温させた。この間にガス状物質と約240gの液状物質が留出した。容器内の残留物質は約330gであった。残留物を冷却後、ヘキサン

を加えて傾斜する洗浄を2回くり返した後、吸湿をさせて乾燥して縮合生成物（修飾前触媒）を得た。元素分析によるとこの触媒の炭素含量は23重量%であった。

【0029】参考例2（同）

参考例1と同様な反応器を使用し、ヘキサン200ml、アルミニウム-n-ブトキシド123g、四塩化ケイ素85g、オキシ塩化リン77g及びエチルアルコール84gを混合し、攪拌下加熱してヘキサン及び揮発性留出物を留出させながら、120～160℃にて約40分間で昇温させた。この物質を参考例1と同様に処理し縮合生成物（修飾前触媒）を得た。元素分析によるとこの触媒の炭素含量は26重量%であった。

【0030】実施例1

100mlのフラスコに参考例1で調製した触媒15gを入れ、これにモレキュラーシーブ4A（ユニオン昭和（株）社製）で乾燥したヘキサン23mlを加え、窒素気流下で攪拌した。トリエチルアミン1.4g（触媒に対し9.2重量%）をヘキサン10mlに溶解させた溶液を25℃で滴下し、その後2時間攪拌を続けた。濾過後ヘキサン50mlで洗浄した後、得られた粉体を窒素気流下で乾燥し、塩基で修飾された触媒（触媒A-1）を得た。このものは100℃、5 Torrで1時間加熱後、元素分析で求めた窒素原子の重量%より、修飾前触媒に対し8.7重量%が吸着されていた。

【0031】攪拌機、窒素導入管を備えた20Lのステンレス反応器に、窒素気流下、予めモレキュラーシーブ4Aで乾燥しておいた30重量%のエピクロロヒドリン-ヘキサン溶液6000gを加え、続いて予め5 Torr、100℃で1時間処理した上記触媒A-1を10.8g加え60℃で攪拌しながら9時間反応させた。重合変化率はヘキサン中に残存するエピクロロヒドリンをガスクロマトグラフィーで定量することによって求めた。反応後、濾取したポリマーに水を加え、水蒸気を約3時間通して洗浄し、濾取後50℃の送風乾燥機で乾燥し410gのCHRを得た。

【0032】取得したCHRのムーニー粘度ML

1+4（100℃）は54、ウォーレス硬度は34/28であった。ムーニー粘度は70℃で5分間素練りしたCHRについて、（株）島津製作所製ムーニービスコメーターSMV-201を用いJISK-6300に従って測定した。ウォーレス硬度は取得したCHRを70℃で5分間素練りし、130℃で5分間コールドプレスしたシートを23℃で14日間保存したものをH・W・ウォーレス社製WALLACEMICRO-INDENTATION TESTERを用いIRHDの原理に従って測定した。測定値のa/bのa及びbは測定開始後それぞれ10秒後と30秒後に指す値を示し、30秒になるまでに測定限界値である28に達してしまったものは上で記した。取得したCHRについて表1に示す条件で加硫を行い、その主な物性を測定した結果を表1に示し

た。

【0033】

【表1】

加硫条件	160℃ . 30分
配合 (重量部)	
CHR-1	100
FEFカーボン	40
ステアリン酸	1
ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル	1
鉛丹	7
エチレンチオウリア	1. 2
初期物性	
硬さ (ショア-A) HS (4日)	74
100%モジュラス (kg/cm ²)	44
引張り強さ (kg/cm ²)	178
伸び (%)	590
耐熱老化試験 (150℃×70hr)	
硬さ変化率 (%)	+12
引張り強さ変化率 (%)	+12
伸び変化率 (%)	-55
耐油試験 (40℃×70hr)	
燃料油C (体積変化率%)	41. 5
ゲーマンねじり試験	
T ₁₀₀ (℃)	-21. 3

【0034】得られたCHRの押出し加工性はブラベン*

*ダー社製プラスチックダーPLE331 (測定用エクストリューダー10DW付) を用い、表1の配合における加硫剤に係るもの、すなわち鉛丹とエチレンチオウリアを除いた配合物をニーダーで120℃で2分間素練り、9分間混練りを行ったものについて押出し成形を行い、成形品の表面状態についてASTM-2230に従って4点法で評価した。押出し条件はシリンダー温度50℃、ダイ温度70℃、圧縮比3、L/D=10、D=19. 1 (mm)、回転数30 r・p・mで行った。本実施例で得られたCHRの評価は(4444)であった。記号はそれぞれ(S&P, E, S, C)に対応している。

【0035】実施例2~14

参考例1, 2で調製した触媒15gを用い、表2で示した条件で実施例1と同様にして含窒素有機塩基により修飾された触媒(A-2~A-14)を得た。これらの修飾型重合触媒A-2~A-14を用い、表3に示した条件で実施例1と同様にしてエピクロルヒドリンの重合反応を行いCHRを得た。得られたCHRのムーニー粘度とウォーレス硬度を比較例と共に表3に示した。上記の各条件で得られた各CHRを実施例1と同様にして加硫した結果、それらの物性値は表1に示したものと殆んど同じであった。また、それぞれのCHRを実施例1と同様にして押出し加工性を評価した結果を表3に示した。

【0036】

【表2】

実施例 No	参考 例の 触媒	含窒素有機塩基化合物				修飾型 触媒の 略号
		種 類	処理量 (重量%)	調製温 度(℃)	吸着量 ¹⁾ (重量%)	
2	1	n-C ₄ H ₉ NH ₂	9.0	50	7.3	A-2
3	1	C ₆ H ₅ N (C ₂ H ₅) ₂	23.4	25	14.4	A-3
4	2	N-メチルピペリジン	36.3	25	14.3	A-4
5	1	モルホリン	4.2	0	3.9	A-5
6	1	ピペラジン	2.3	25	1.8	A-6
7	1	ピリジン	8.8	25	7.9	A-7
8	1	ピリジン	17.6*	25	8.1	A-8
9	1	3-クロロピリジン	15.3	20	10.1	A-9
10	1	2,4,6-トリメチルピリジン	22.3*	20	17.6	A-10
11	1	キノリン	14.4*	20	12.7	A-11
12	1	キノリン	28.7*	20	13.5	A-12
13	2	TMED ²⁾	2.2	20	2.0	A-13
14	1	ピロール	12.6	20	6.2	A-14

1) 熟成条件: 100℃、5 Torr、1時間
接触処理前の触媒に対する含窒素有機塩基化合物の吸着量、なお吸着量は元素分析で求めた窒素原子の重量%より算出した。

2) N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミ

ン
*ヘキサン20mlに溶解

【0037】

【表3】

実施例	触媒		溶媒	重合温度 (°C)	収量 (g)	ムーニー粘度 ML ₁₊₁ (100°C)	ショールズ 硬度	押出し 加工性
	種類	g						
2	A-2	5.4	ヘプタン	75	820	53	33/28	(4444)
3	A-3	10.8	ヘキサン	68	1420	56	34/29	(4444)
4	A-4	10.8	ヘキサン	60	1010	51	32/28	(4444)
5	A-5	43.2	ヘキサン	40	970	48	33/28	(4344)
6	A-6	10.8	ヘキサン	60	1310	51	34/29	(4443)
7	A-7	10.8	ヘキサン	60	1430	58	33/28	(4444)
8	A-8	10.8	ヘキサン	60	1390	53	32/28	(4444)
9	A-9	10.8	ヘキサン	60	1370	56	34/29	(4444)
10	A-10	10.8	ヘキサン	60	1350	59	33/28	(4444)
11	A-11	10.8	シクロ ヘキサン	60	1290	60	34/29	(4444)
12	A-12	10.8	ヘキサン	60	1430	55	33/28	(4444)
13	A-13	10.8	ヘキサン	60	980	52	35/30	(4343)
14	A-14	10.8	ペンタン	36	430	51	33/28	(4443)
(比較例)								
1	R-1	10.8	ヘキサン	60	1410	55	53/49	(4332)
2	—	—	—	—	—	53	52/48	(4332)

1) 参考例1の含窒素有機塩基化合物で修飾しないもの。

2) エピクロマーH (ダイソー社商品名、エピクロルヒドリンホモポリマー)

【0038】実施例15

100mlの反応器に参考例1で調製した触媒15gを入れ、これにピリジン5.28g (原触媒に対し35.2重量%)を加え窒素を流通させながら反応器を100°Cで2時間加熱した。原触媒に対しピリジンの吸着量は7.1重量%であった。実施例1と同様にして30重量%のエピクロルヒドリン-ヘキサン溶液6000gの入った20Lの反応器に、上記の修飾された触媒をヘキサン30mlを加えて反応させCHR1420gを得た。取得したCHRのムーニー粘度は56、ウォーレス硬度は32/28であった。また実施例1と同様にして加硫したものの物性値は表1に示したものと殆んど同じであった。更に実施例1と同様にして押出し加工性を評価した結果(4444)であった。

【0039】実施例16、比較例3

30重量%エピクロルヒドリン-ヘキサン溶液の代りにモル比で98:2からなるエピクロルヒドリンとアリルグリシジルエーテルを30重量%含むヘキサン溶液6000gを用いた他は実施例8と同様にして、アリルグリシジルエーテルが共重合されたCHR1350gを得た。取得したポリマーのムーニー粘度は47、ウォーレス硬度は31/28であった。このものを実施例1と同様に押出し加工性を評価した結果(4444)であった。参考例1の触媒を用いて同様にして得られたアリルグリシジルエーテルを含むCHRの押出し加工性は(4332)であった。

【0040】実施例7

100mlのフラスコに参考例1で調製した触媒15gとトルエン30mlを加え15時間放置して溶解させた。続いてアンモニア0.15gを含むトルエン20mlを上記溶液に0°Cで加え、その温度で2時間攪拌後、減圧下で溶媒を留去しアンモニアで修飾された重合触媒を残渣として得た。この触媒を5 Torrの減圧下、100°Cで1時間加熱して得られたもののアンモニアの吸着量は0.91重量%であった。重合触媒として上記のアンモニアで修飾された触媒10.8gを用いた以外は、実施例1と同様にしてエピクロルヒドリンを重合し、CHR1010gを得た。取得したCHRのムーニー粘度は51、ウォーレス硬度は33/28であった。また実施例と同様に加硫したものの物性値は表1に示したものと殆んど同じであった。更に実施例1と同様にして押出し加工性を評価した結果(4444)であった。

【0041】実施例18

100mlの反応器に参考例1で調製した触媒15gとモレキュラーシーブ4Aで乾燥したヘキサン23mlを加え、窒素気流下攪拌した。ピリジン2.6gをヘキサン20mlに溶解させた溶液を25°Cで滴下し、その後2時間攪拌を続けた。30 Torrの減圧下ヘキサンと過剰のピリジンを留去し、次いで5 Torrの減圧下100°Cで1時間加熱した。この触媒のピリジン吸着量は8.4重量%であった。上記の修飾された重合触媒を用い、実施例1と同様にしてエピクロルヒドリンを重合させCHR1350gを得た。取得したCHRのムーニー粘度は52、ウォーレス硬度は32/28であった。また実施例1と同様にして加硫したものの物性値は表1に示したものと殆んど同じであった。更に実施例1と同様

にして押出し加工性を評価した結果(4444)であった。

【0042】以上の結果より、本発明の修飾型重合触媒によるCHRの製造法によれば、修飾を行わない従来の重合触媒を使用した場合に比べ、重合反応性に不利な結果を与えることなく、ムーニー粘度や加硫物性も従来のCHRと同等のものが得られ、加えてウォーレス硬度と*

*押出し加工性が大幅に改善されていることが明らかである。

【0043】

【発明の効果】本発明によればウォーレス硬度と押出し加工性の改善されたクロルヒドリンラバーを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 荒木 伸幸
岡山県倉敷市笹沖460の1

(72)発明者 北川 紀樹
兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-1-302

THIS PAGE BLANK (USPTO)